

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-181131

(43)Date of publication of application : 12.07.1996

(51)Int.Cl.

H01L 21/31  
H01L 21/768

(21)Application number : 07-159587

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 26.06.1995

(72)Inventor : KOBARI HIDEYA  
OKANO SUSUMU  
MINATO MITSUAKI

(30)Priority

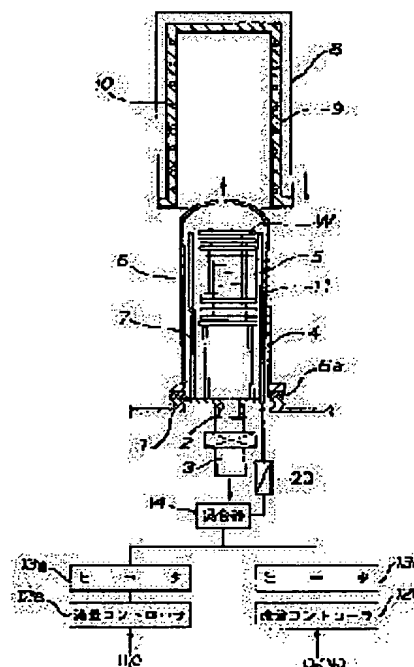
Priority number : 06146579 Priority date : 28.06.1994 Priority country : JP

## (54) FORMATION OF SILICA FILM AND FORMING DEVICE

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To control the amount of inert gas, which is used as carrier gas, and the amount of water vapor to be constant by a method wherein the water vapor and the carrier gas, which are individually measured via flow rate controllers, are mixed to send in a chamber and the interior of the chamber is turned into a wet atmosphere.

**CONSTITUTION:** Semiconductor wafers, which are respectively formed with a polysilazane film, are set on a holding jig 5 in a state that a chamber 6 and a heating device 8 are made to position over, then, the chamber 6 is made to descend. After water vapor and O<sub>2</sub> gas, which is used as carrier gas, are individually measured by flow rate controllers 12a and 12b, the water vapor and the carrier gas are both heated to 80° C or thereabouts and are fed in the chamber 6 via a mixer 14. In such the above way, the device 8 is made to descend to encircle the chamber 6 while the water vapor is introduced in the chamber 6 and a heating treatment is performed to form a dense silica film in a stable film quality.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3357219

[Date of registration]

04.10.2002

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the formation method of the silicon system coat characterized by being formed by making this dry, considering as a polysilazane film, mixing the steam and carrier gas by which the aforementioned wet atmosphere was separately measured through the flow controller in the method of using as a silicon system coat by subsequently calcinating a polysilazane film in wet atmosphere, and sending in in a chamber after applying a polysilazane solution on a substrate.

[Claim 2] It is the formation method of the silica system coat according to claim 1 characterized by making the aforementioned carrier gas into either O<sub>2</sub> (oxygen gas) or N<sub>2</sub> (nitrogen gas) in the formation method of a silicon system coat according to claim 1.

[Claim 3] Formation equipment of the silica system coat characterized by providing the following  
The flow controller which carries out constant-rate measurement and supplies water  
The heater which uses the water of the constant rate from this flow controller as a steam  
The flow controller which carries out constant-rate measurement and supplies carrier gas  
The heater which unites and heats the carrier gas of the constant rate from this flow controller to the temperature of the aforementioned steam, the mixer which mixes the heated carrier gas with the aforementioned steam, and is sent in in a chamber, and the heater which heats the substrate set in the chamber

[Claim 4] Formation equipment of the silica system coat characterized by preparing the filter in the downstream of the aforementioned mixer in the formation method of a silicon system coat according to claim 3.

---

[Translation done.]

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the method and equipment which form a silica system coat on a substrate by using polysilazane as a raw material.

[0002]

[Description of the Prior Art] As one process for forming various elements on a semiconductor wafer or a glass substrate, forming SiO<sub>2</sub> (silicon oxide) insulator layer from the former is performed. It is required that this SiO<sub>2</sub> film should be precise. After applying the solution of Polysilazane (SiH<sub>2</sub>NH)<sub>n</sub> on a substrate and making JP,5-243174,A and JP,5-243212,A dry this as a means for this, the method of calcinating in wet oxygen atmosphere is indicated. On the other hand, the method of making nitrogen remain in SiO<sub>2</sub> film is indicated by JP,6-16410,A by adjusting the moisture content in a firing environments in calcinating polysilazane.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In the method mentioned above, unless the rate of the steam and oxygen which constitute wet oxygen atmosphere is fixed, membraneous quality is not stabilized. However, about the means which makes the rate of a steam and oxygen regularity, it is not proposed at all by JP,5-243174,A and JP,5-243212,A. On the other hand, as a means to adjust the moisture content in a firing environments, although it is made to adjust a moisture content by heating the pure water which is a moisture source, since inert gas, such as nitrogen gas, is blown into pure water and it is made to generate a steam, it is difficult [ it ] in JP,6-16410,A, to control the amount of inert gas, and the amount of a steam uniformly.

[0004]

[Means for Solving the Problem] the above-mentioned technical problem -- it should solve -- this invention -- a flow controller -- minding -- water (pure water) and carrier gas (O<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>) -- separate -- measuring -- water -- heating -- a steam -- carrying out -- carrier gas -- a steam and abbreviation -- it heats to the same temperature, and these steams and carrier gas are mixed, and it sends in in a chamber, and was made to make the inside of a chamber into wet atmosphere

[0005]

[Function] If Polysilazane (SiH<sub>2</sub>NH)<sub>n</sub> is calcinated in wet atmosphere, N of n (SiH<sub>2</sub>NH) and H will replace by O, and a silica system coat will be formed.

[0006]

[Example] The example of this invention is explained based on an accompanying drawing below. Drawing 1 is the cross section of the formation equipment of the silica system coat concerning this invention here, coat formation equipment fixes the installation base 4 which consists of a quartz on a base plate 1, and sets it free [ attachment and detachment of the holder 5 which consists of a quartz same on this installation base 4 ] so that opening 2 may be formed in a base plate 1, and piping 3 may be attached in this opening 2 and opening 2 may be straddled, and the processed materials W, such as a semiconductor wafer and a glass substrate, hold

[0007] the seal in a circle which the bell jar type reaction chamber 6 was supported in the lifting device, and attached in the inferior surface of tongue on the other hand in the downward position of a reaction chamber 6 -- a member -- a pressure welding is carried out to the base-plate 1 upper surface, a closed space is formed in it, and 6a makes a holder 5 expose outside, and is making the base plate 1 face further the glass tube 7 for thermocouples for thermometries and the glass tube 11 for gas introduction which attached the end face section in a closed space in a reaction chamber 6 in an elevation position In addition, the interior of closing is connected outside in the upper limit by the glass tube 7 for thermocouples.

[0008] Moreover, coat formation equipment was equipped with the heating apparatus 8 which goes up and down independently in a reaction chamber 6, and this heating apparatus 8 has formed the heater 10 in insulation board 9 tubed inner skin which closed the upper surface.

[0009] Furthermore, it is made to send in a steam by the carrier gas of O<sub>2</sub> or N<sub>2</sub> grade through the aforementioned glass tube 11 for gas introduction in the aforementioned reaction chamber 6.

The water which measured water and carrier gas separately and measured them through flow controllers 12a and 12b is specifically heated in heater 13a, and about the carrier gas which made the steam and was measured, a steam, abbreviation, etc. are by carrying out in heater 13b, it heats to temperature (about 80 degrees C), these steams and carrier gas are mixed with a mixer 14, and it sends in in a chamber 6.

[0010] In addition, generating of particle can be suppressed by forming a filter 20 in the downstream of a mixer 14. As a filter 20, metal filters, ceramic filters, etc., such as stainless steel, are used suitably.

[0011] Drawing 2 is the cross section showing the structure of flow controllers 12a and 12b, a vas capillare 16 is formed in the path (bypass) 15 of gas or a liquid, and the difference of the temperature of winding and these heaters R1 and R2 and ambient temperature is made to become fixed about heaters R1 and R2 at this vas capillare 16.

[0012] That is, if a fluid flows the inside of a vas capillare 16, although the temperature distribution which met in the length direction of a vas capillare 16 will change, output voltage occurs at each heater R1 and R2 so that this change may be lost, and the difference of these output voltage serves as voltage related to the fluid flow. This voltage is detected by the degree difference control circuit of constant temperature, an actual flow rate is computed in an arithmetic circuit based on this, a comparison control circuit compares this calculation value and a flow rate setpoint signal, and passage is opened and closed by the piezo bulb 17 so that the difference may become zero.

[0013] The example which forms a silica system coat in a semiconductor wafer front face is described below using the coat formation equipment of a more than. First, back-to-front processing which applied the polysilazane solution to the semiconductor wafer front face is performed. Pretreatment is performed to the well which removes a solvent and forms a polysilazane film, and if it is in this example, in order to prevent generating of a crack, a pinhole, etc., the three-stage was heated using the hot plate (it is [ degrees C / 80 ] 60 seconds at 60 seconds and 350 degrees C in 60 seconds and 210 degrees C). Then, where heating apparatus 8 is located up by chamber 6 \*\*\*\*, the semiconductor wafer which formed the polysilazane film in the holder 5 is set, and subsequently, after descending a chamber 6, O2 is supplied for a steam as carrier gas in a chamber 6.

[0014] As described above as a steam and O2, after [ both ] measuring separately by the flow rate controllers 12a and 12b, it is heated to about 80 degrees C, and it is supplied in a chamber 6 through a mixer 14. 3 g/min and O2 gas set [ H2O ] to 6l. / min as a speed of supply.

[0015] Carrying out and introducing a steam in a chamber 6 like the above, heating apparatus 8 is made to descend, a chamber 6 is surrounded, a temperature up is carried out to 400 degrees C by setting a programming rate to 8 degrees C/min, and it holds for 60 minutes at 400 degrees C. Of this processing, N of Polysilazane ( $\text{SiH}_2\text{NH}$ ) n and H replace by O, and a silica system coat is formed. Thus, the formed silica system coat was what is precise at membraneous quality stable.

[0016] In addition, although O2 was used as carrier gas if it was in the example, N2 can also be used as carrier gas.

[0017]

[Effect of the Invention] In calcinating the polysilazane film which carried out application formation on the substrate as a wet atmosphere according to this invention, as explained above, although the wet atmosphere concerned is formed The carrier gas of water, O2, or N2 grade is separately measured through a flow controller. water -- heating -- a steam -- carrying out -- carrier gas -- a steam and abbreviation, since it heats to the same temperature, these steams and carrier gas are mixed and it was made to send in in a chamber The rate of H2O in atmosphere, and O2 or N2 can be made regularity, and the stable silica system coat can be formed. Moreover, generating of particle can be suppressed by preparing a filter in the downstream of a mixer.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The cross section of the formation equipment of the silica system coat concerning this invention

[Drawing 2] The cross section of a flow controller

[Description of Notations]

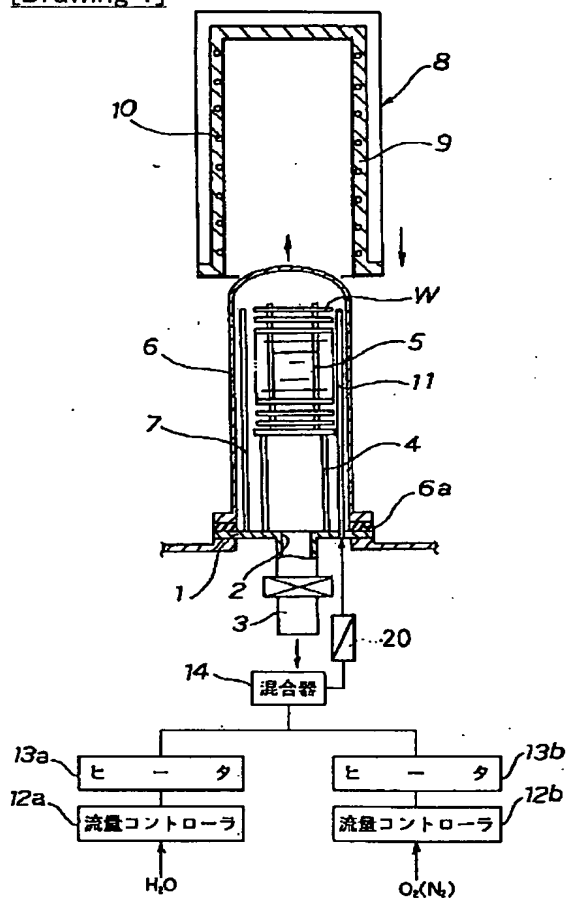
1 [ -- A chamber, 8 / -- Heating apparatus, 11 / -- The glass tube for gas introduction 12a, 12b / -- A flow controller, 13a, 13b / -- A heater, 14 / -- A mixer, 20 / -- A filter, W / -- Processed material. ] -- A base plate, 5 -- A holder, 6

---

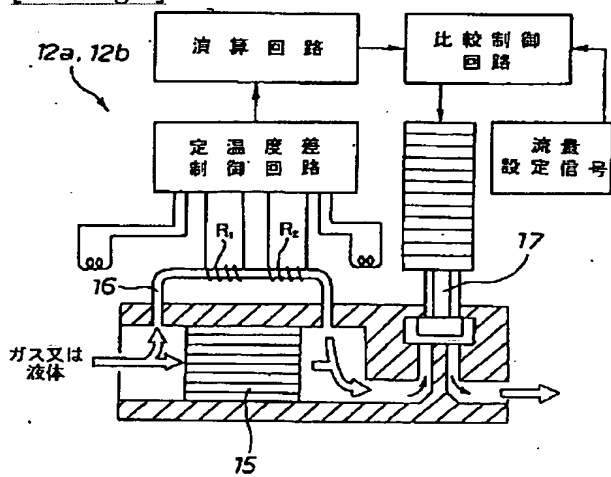
[Translation done.]

# DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-181131

(43) 公開日 平成8年(1996)7月12日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>H 0 1 L 21/31  
21/768

識別記号

B

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/ 90

Q

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-159587

(22) 出願日 平成7年(1995)6月26日

(31) 優先権主張番号 特願平6-146579

(32) 優先日 平6(1994)6月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 小針 英也

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
応化工業株式会社内

(72) 発明者 岡野 進

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
応化工業株式会社内

(72) 発明者 渡 光朗

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
応化工業株式会社内

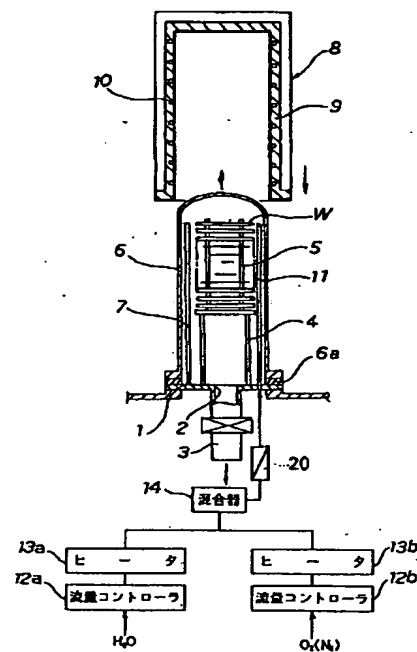
(74) 代理人 弁理士 小山 有 (外1名)

(54) 【発明の名称】 シリカ系被膜の形成方法及び形成装置

(57) 【要約】

【目的】 緻密で均質なシリカ系被膜を形成する。

【構成】 基板W上に塗布形成したポリシラザン膜をウェット雰囲気として焼成するにあたり、当該ウェット雰囲気を形成するのに、流量コントローラ12a、12bを介して水とO<sub>2</sub>またはN<sub>2</sub>等のキャリアガスとを別々に計量し、水については加熱して水蒸気とし、キャリアガスについては水蒸気と略同じ温度まで加熱し、これら水蒸気とキャリアガスとを混合器14で混合し、フィルタ-20を介してチャンバ-6内に送り込む。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上にポリシラザン溶液を塗布した後、これを乾燥せしめてポリシラザン膜とし、次いでポリシラザン膜をウェット雰囲気中で焼成することでシリコン系被膜とする方法において、前記ウェット雰囲気は、流量コントローラを介して別々に計量された水蒸気とキャリアガスを混合してチャンバー内に送り込むことで形成されることを特徴とするシリコン系被膜の形成方法。

【請求項2】 請求項1に記載のシリコン系被膜の形成方法において、前記キャリアガスは $O_2$ （酸素ガス）または $N_2$ （窒素ガス）のいずれかとしたことを特徴とする請求項1に記載のシリカ系被膜の形成方法。

【請求項3】 水を一定量計量して供給する流量コントローラと、この流量コントローラからの一定量の水を水蒸気とするヒータと、キャリアガスを一定量計量して供給する流量コントローラと、この流量コントローラからの一定量のキャリアガスを前記水蒸気の温度にあわせて加熱するヒータと、前記水蒸気と加熱されたキャリアガスを混合してチャンバー内に送り込む混合器と、チャンバー内にセットされた基板を加熱するヒータとからなるシリカ系被膜の形成装置。

【請求項4】 請求項3に記載のシリコン系被膜の形成方法において、前記混合器の下流側には、フィルターが設けられていることを特徴とするシリカ系被膜の形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリシラザンを原料として基板上にシリカ系被膜を形成する方法及び装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】半導体ウェーハやガラス基板上に各種素子を形成するための一工程として、従来から $SiO_2$ （シリコン酸化膜）絶縁膜を形成することが行われている。斯かる $SiO_2$ 膜は緻密であることが要求される。このための手段として特開平5-243174号公報及び特開平5-243212号公報に、ポリシラザン（ $SiH_2NH$ ） $n$ の溶液を基板上に塗布し、これを乾燥させた後、ウェット酸素雰囲気中で焼成する方法が開示されている。一方、ポリシラザンを焼成するにあたり、焼成雰囲気中の水分量を調節することで、 $SiO_2$ 膜中に窒素を残留させる方法が特開平6-16410号公報に開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述した方法において、ウェット酸素雰囲気を構成する水蒸気と酸素との割合が一定でないと膜質が安定しない。しかしながら、特開平5-243174号公報及び特開平5-243212号公報には水蒸気と酸素との割合を一定にする手段に

ついては何ら提案されていない。一方、特開平6-16410号公報では、焼成雰囲気中の水分量を調節する手段として、水蒸気源である純水を加熱することで水分量を調節するようにしているが、窒素ガス等の不活性ガスを純水中に吹き込んで水蒸気を発生させるようにしているので、不活性ガスの量と水蒸気の量とを一定にコントロールするのは困難である。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決すべく本発明は、流量コントローラを介して水（純水）とキャリアガス（ $O_2$ または $N_2$ ）とを別々に計量し、水については加熱して水蒸気とし、キャリアガスについては水蒸気と略同じ温度まで加熱し、これら水蒸気とキャリアガスを混合してチャンバー内に送り込み、チャンバー内をウェット雰囲気とするようにした。

## 【0005】

【作用】ウェット雰囲気中でポリシラザン（ $SiH_2NH$ ） $n$ を焼成すると、（ $SiH_2NH$ ） $n$ のN、HがOと置換してシリカ系被膜が形成される。

## 【0006】

【実施例】以下に本発明の実施例を添付図面に基いて説明する。ここで、図1は本発明に係るシリカ系被膜の形成装置の断面図であり、被膜形成装置はベースプレート1に開口2を形成し、この開口2に配管3を取り付け、また開口2を跨ぐように石英からなる載置台4をベースプレート1上に固定し、この載置台4上に同じく石英からなる保持具5を着脱自在にセットし、この保持具5に半導体ウェーハやガラス基板等の被処理物Wを保持する。

【0007】一方、ベルジャー型の反応チャンバー6が昇降装置にて支持され、反応チャンバー6の下降位置では下面に取り付けた円環状のシール部材6aがベースプレート1上面に圧接して密閉空間を形成し、上昇位置では保持具5を外部に露出せしめ、更に、反応チャンバー6内の密閉空間内にはベースプレート1に基端部を取り付けた温度測定用の熱電対用ガラス管7とガス導入用ガラス管11を臨ませている。尚、熱電対用ガラス管7は上端を閉じ内部は外部につながっている。

【0008】また、被膜形成装置は反応チャンバー6とは独立して昇降する加熱装置8を備え、この加熱装置8は上面を閉じた筒状の断熱ボード9内周面にヒータ10を設けている。

【0009】更に、前記反応チャンバー6内には前記ガス導入用ガラス管11を介して $O_2$ または $N_2$ 等のキャリアガスによって水蒸気を送り込むようにしている。具体的には、水とキャリアガスを流量コントローラ12a、12bを介して別々に計量し、計量した水をヒータ13aにて加熱して蒸気とし、また計量したキャリアガスについてはヒータ13bにて水蒸気と略等しい温度（80℃程度）まで加熱し、これら水蒸気とキャリアガ

スとを混合器14で混合してチャンバー6内に送り込む。

【0010】尚、混合器14の下流側にフィルター20を設けることで、パーティクルの発生を抑制することができる。フィルター20としてはステンレス等の金属フィルターやセラミックフィルター等が好適に使用される。

【0011】図2は流量コントローラ12a、12bの構造を示す断面図であり、ガスまたは液体の通路（バイパス）15には毛細管16が設けられ、この毛細管16にヒータR1、R2を巻回し、これらヒータR1、R2の温度と周囲温度との差を一定になるようにしている。

【0012】即ち、毛細管16内を流体が流れると、毛細管16の長さ方向に沿った温度分布が変化するが、この変化をなくすように夫々のヒータR1、R2に出力電圧が発生し、これら出力電圧の差が流体の流量に関係した電圧となる。この電圧を定温度差制御回路で検出し、これに基づいて実際の流量を演算回路で算出し、この算出値と流量設定信号とを比較制御回路で比較し、その差がゼロになるようにピエゾバルブ17にて流路を開閉する。

【0013】以上の被膜形成装置を用いて、半導体ウェーハ表面にシリカ系被膜を形成する具体例を以下に述べる。まず、ポリシラザン溶液を半導体ウェーハ表面に塗布した後前処理を行う。前処理は溶剤を除去してポリシラザン膜を形成するために行うもので、本実施例にあってはクラックやピンホール等の発生を防ぐためホットプレートを用いて3段階の加熱（80℃で60秒、210℃で60秒、350℃で60秒）を行った。この後、チャンバー6及び加熱装置8を上方に位置させた状態で、保持具5にポリシラザン膜を形成した半導体ウェーハをセットし、次いで、チャンバー6を下降した後、チャンバー6内に水蒸気をO<sub>2</sub>をキャリアガスとして供給する。

【0014】水蒸気とO<sub>2</sub>とは前記したように流量コン

トローラ12a、12bにて別々に計量した後とともに80℃程度まで加熱され、混合器14を介してチャンバー6内に供給される。供給速度としてはH<sub>2</sub>Oが3g/min、O<sub>2</sub>ガスが6リットル/minとした。

【0015】以上の如くしてチャンバー6内に水蒸気を導入しつつ、加熱装置8を下降せしめてチャンバー6を囲み、昇温速度を8℃/minとして400℃まで昇温し、400℃で60分間保持する。この処理によってポリシラザン（SiH<sub>3</sub>NH）<sub>n</sub>のN、HがOと置換してシリカ系被膜が形成される。このようにして形成されたシリカ系被膜は安定した膜質で緻密なものであった。

【0016】尚、実施例にあってはキャリアガスとしてO<sub>2</sub>を用いたが、N<sub>2</sub>をキャリアガスとして用いることもできる。

【0017】

【発明の効果】以上に説明したように本発明によれば、基板上に塗布形成したポリシラザン膜をウェット雰囲気として焼成するにあたり、当該ウェット雰囲気を形成するのに、流量コントローラを介して水とO<sub>2</sub>またはN<sub>2</sub>等のキャリアガスとを別々に計量し、水については加熱して水蒸気とし、キャリアガスについては水蒸気と略同じ温度まで加熱し、これら水蒸気とキャリアガスとを混合してチャンバー内に送り込むようにしたので、雰囲気中のH<sub>2</sub>OとO<sub>2</sub>またはN<sub>2</sub>との割合を一定にすることができ、安定したシリカ系被膜を形成することができる。また、混合器の下流側にフィルターを設けることで、パーティクルの発生を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

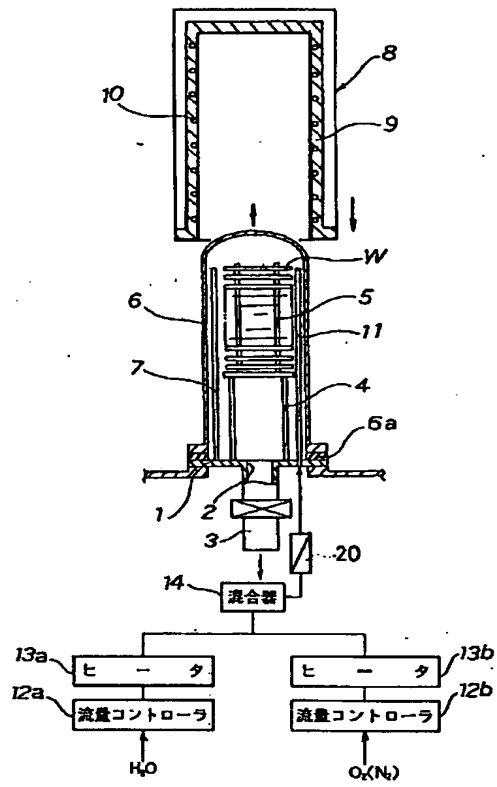
【図1】本発明に係るシリカ系被膜の形成装置の断面図

【図2】流量コントローラの断面図

【符号の説明】

1…ベースプレート、5…保持具、6…チャンバー、8…加熱装置、11…ガス導入用ガラス管、12a、12b…流量コントローラ、13a、13b…ヒータ、14…混合器、20…フィルター、W…被処理物。

【図1】



【図2】

